

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-273986

(43)公開日 平成9年(1997)10月21日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
G 0 1 N 13/02			G 0 1 N 13/02	
H 0 1 L 21/66			H 0 1 L 21/66	L
29/786			G 0 2 F 1/13	1 0 1
// G 0 2 F 1/13	1 0 1		H 0 1 L 29/78	6 2 4

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平9-21661

(22)出願日 平成9年(1997)2月4日

(31)優先権主張番号 特願平8-23796

(32)優先日 平8(1996)2月9日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 福永 容子

神奈川県横浜市磯子区新磯子町33番地 株
式会社東芝生産技術研究所内

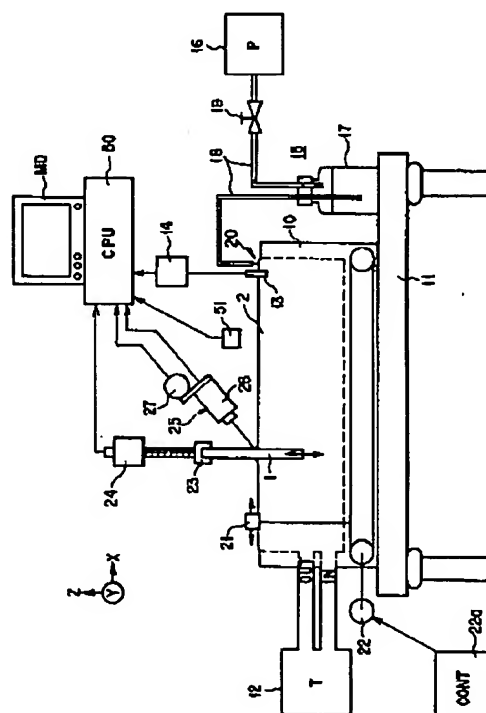
(74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

(54)【発明の名称】 表面エネルギー分布測定装置及び測定方法

(57)【要約】

【課題】表面エネルギーの面内分布を定量化する装置を実現することにより、半導体デバイスや液晶ディスプレイの製造プロセスにおけるプロセス条件を最適化し、安定した歩留まりを確保する。

【解決手段】表面エネルギー分布測定装置及び測定方法においては、被検基板を水面中に挿入し、被検基板と水面との接触部に生じるメニスカスの状態を代表するパラメータを水面に沿って測定する。この測定を、被検基板を下降または上昇させながら行うことにより、上記パラメータを被検面の全面に亘って測定し、被検面の表面エネルギーの面内分布を算出する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】被検面を有する被検基板を浸漬するための液体を、液面を形成するように収納する液だめと、前記被検基板を支持すると共に、前記液面に対して前記被検面が交差する状態で前記液だめ内の前記液体に前記被検基板を浸漬するための支持手段と、前記被検面と前記液面との接触部に生じるメニスカスの状態を代表するパラメータを水平方向に沿って光学的に測定するための測定手段と、前記液体と前記被検基板とを垂直方向に相対的に移動させるための移動手段と、前記パラメータの測定値若しくは前記測定値から算出された変換値の、前記被検面上における面内分布を形成するための分布形成手段と、を具備することを特徴とする表面エネルギー分布測定装置。

【請求項2】前記変換値が前記メニスカスの接触角であることを特徴とする請求項1に記載の表面エネルギー分布測定装置。

【請求項3】前記パラメータが前記液面からの前記メニスカスの高さであり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを特徴とする請求項2に記載の表面エネルギー分布測定装置。

$$\sin \theta = 1 - h^2 (\rho_L - \rho_V) g / 2 \gamma_{LV}$$

ただし、 θ : 接触角

h : メニスカスの高さ

ρ_V : 気体の比重

ρ_L : 液体の比重

g : 重力の加速度

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

【請求項4】前記被検基板が透明であり、前記測定手段が、前記被検面とは反対側の面から前記被検基板を透かして前記メニスカスの状態を代表する前記パラメータを測定することを特徴とする請求項3に記載の表面エネルギー分布測定装置。

【請求項5】前記測定手段が前記被検面の水平方向の幅の全体に亘って存在する光検出部を有し、前記幅の全体に亘るパラメータを一括して検出することを特徴とする請求項3に記載の表面エネルギー分布測定装置。

【請求項6】前記パラメータが前記メニスカスの表面の曲線形状に沿った複数箇所の2次元座標 (x, z) であり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを特徴とする請求項2に記載の表面エネルギー分布測定装置。

$$\sin \theta = 1 - \{z(x)\}^2 (\rho_L - \rho_V) g / 2 \gamma_{LV}$$

ただし、 θ : 接触角

ρ_V : 気体の比重

ρ_L : 液体の比重

g : 重力の加速度

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

x : 被検面と直角な方向における液体/基板界面からの

水平距離

z : 液面からの垂直距離

【請求項7】前記測定手段が前記メニスカスに沿って水平方向に移動可能な光検出部を有することを特徴とする請求項2、3、4及び6のいずれかに記載の表面エネルギー分布測定装置。

【請求項8】前記液体の表面張力を検出するための手段が前記液だめに配設されることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の表面エネルギー分布測定装置。

10 【請求項9】被検面を有する被検基板を液体に浸漬する工程と、

前記液体の液面に対して前記被検面が交差する状態で、前記被検面と前記液面との接触部に生じるメニスカスの状態を代表するパラメータを水平方向に沿って光学的に測定する工程と、

前記液体と前記被検基板とを垂直方向に相対的に移動させる工程と、

20 前記パラメータの測定値若しくは前記測定値から算出された変換値の、前記被検面上における面内分布を形成する工程と、を具備することを特徴とする表面エネルギー分布測定方法。

【請求項10】前記変換値が前記メニスカスの接触角であることを特徴とする請求項9に記載の表面エネルギー分布測定方法。

【請求項11】前記パラメータが前記液面からの前記メニスカスの高さであり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを特徴とする請求項10に記載の表面エネルギー分布測定方法。

$$\sin \theta = 1 - h^2 (\rho_L - \rho_V) g / 2 \gamma_{LV}$$

30 ただし、 θ : 接触角

h : メニスカスの高さ

ρ_V : 気体の比重

ρ_L : 液体の比重

g : 重力の加速度

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

【請求項12】前記パラメータが前記メニスカスの表面の曲線形状に沿った複数箇所の2次元座標 (x, z) であり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを特徴とする請求項10に記載の表面エネルギー分布測定方法。

$$\sin \theta = 1 - \{z(x)\}^2 (\rho_L - \rho_V) g / 2 \gamma_{LV}$$

40 ただし、 θ : 接触角

ρ_V : 気体の比重

ρ_L : 液体の比重

g : 重力の加速度

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

x : 被検面と直角な方向における液体/基板界面からの水平距離

z : 液面からの垂直距離

50 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本装置は半導体デバイスや液晶ディスプレイの製造において、プロセス条件を最適化し且つ管理を簡易にするために用いられる表面エネルギー分布測定装置及び測定方法に関し、特に、液晶ディスプレイのTFT及びセル形成プロセスにおいて、洗浄、表面処理、レジスト塗布や剥離、配向膜塗布や焼成、ラビング等の処理を評価するための技術に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスや液晶ディスプレイの製造において、洗浄、表面処理、レジスト塗布、剥離等の処理を受ける基板被処理面のぬれ性を制御することは、目的のデバイス構造やデバイス特性を得るために重要な要件となる。例えば、液晶ディスプレイにおけるTFT形成プロセスのように、大型基板上に多くの半導体デバイスが並ぶ場合には、ぬれ性の面内分布を均一に確保することが求められている。また、通常の液晶セルは、配向膜の表面状態を制御することにより、液晶を一定方向に配向させることを原理上の特徴としている。このため、安定した配向を得るため、表面エネルギーの均一性を確保することが重要な課題となっている。

【0003】これまで、基板表面エネルギーを反映するぬれ性の評価法としては、「液滴法」及び「呼気法」が用いられてきた。「液滴法」とは、基板上に少量の液滴（多くの場合水滴）を滴下したときに生じる液滴と基板面との接触角を測定するものである。「液滴法」は、接触角を定量的に測定できることが特徴である反面、滴下した部分の界面での接触角しか求められないという欠点がある。従って、基板面全面に亘って表面エネルギーを測定するためには、1滴づつ滴下、測定の作業を繰り返す必要があり、目的の分解能（液晶ディスプレイでいえば画素サイズ）で面内分布を定量化することは実質的に困難である。

【0004】一方、「呼気法」は基板全面に水蒸気を接触させることにより、基板全面に微小な水滴を付着させるものである。基板面内の表面エネルギーの違いにより付着のしかた（接触角、水滴サイズ、水滴密度）が異なるため、光散乱特性の違いを目視により判断し、ぬれ性のムラを見ることが出来る。この方法は面内分布を一目で見れるという特徴がある反面、水滴を一つ一つ定量的に測定できないので、定量的なデータが得られないという欠点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述のように従来の表面エネルギー評価方法では、表面エネルギーの面内分布を定量的に求めることが困難である。本発明は上記問題に鑑みてなされたもので、基板の表面エネルギー分布を基板面内に亘って、定量的に容易に評価する装置及びその方法を提供することを目的とする。

【0006】本発明の第1の視点は、表面エネルギー分

布測定装置において、被検面を有する被検基板を浸漬するための液体を、液面を形成するように収納する液だめと、前記被検基板を支持すると共に、前記液面に対して前記被検面が交差する状態で前記液だめ内の前記液体に前記被検基板を浸漬するための支持手段と、前記被検面と前記液面との接触部に生じるメニスカスの状態を代表するパラメータを水平方向に沿って光学的に測定するための測定手段と、前記液体と前記被検基板とを垂直方向に相対的に移動させるための移動手段と、前記パラメータの測定値若しくは前記測定値から算出された変換値の、前記被検面上における面内分布を形成するための分布形成手段と、を具備することを特徴とする。

【0007】本発明の第2の視点は、第1の視点の表面エネルギー分布測定装置において、前記変換値が前記メニスカスの接触角であることを特徴とする。本発明の第3の視点は、第2の視点の表面エネルギー分布測定装置において、前記パラメータが前記液面からの前記メニスカスの高さであり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを特徴とする。

【0008】

$$\sin \theta = 1 - h^2 (\rho_L - \rho_V) g / 2 \gamma_{LV}$$

ただし、 θ ：接触角

h ：メニスカスの高さ

ρ_V ：気体の比重

ρ_L ：液体の比重

g ：重力の加速度

γ_{LV} ：気体/液体界面での界面張力

本発明の第4の視点は、第3の視点の表面エネルギー分布測定装置において、前記被検基板が透明であり、前記測定手段が、前記被検面とは反対側の面から前記被検基板を透かして前記メニスカスの状態を代表する前記パラメータを測定することを特徴とする。

【0009】本発明の第5の視点は、第3の視点の表面エネルギー分布測定装置において、前記測定手段が前記被検面の水平方向の幅の全体に亘って存在する光検出部を有し、前記幅の全体に亘るパラメータを一括して検出することを特徴とする。

【0010】本発明の第6の視点は、第2の視点の表面エネルギー分布測定装置において、前記パラメータが前記メニスカスの表面の曲線形状に沿った複数箇所の2次元座標（ x ， z ）であり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを特徴とする。

【0011】

$$\sin \theta = 1 - \{z(x)\}^2 (\rho_L - \rho_V) g / 2 \gamma_{LV}$$

ただし、 θ ：接触角

ρ_V ：気体の比重

ρ_L ：液体の比重

g ：重力の加速度

γ_{LV} ：気体/液体界面での界面張力

x ：被検面と直角な方向における液体/基板界面からの

水平距離

z : 液面からの垂直距離

本発明の第7の視点は、第2、3、4及び6の視点のいずれかの表面エネルギー分布測定装置において、前記測定手段が前記メニスカスに沿って水平方向に移動可能な光検出部を有することを特徴とする。

【0012】本発明の第8の視点は、第1乃至7の視点のいずれかの表面エネルギー分布測定装置において、前記液体の表面張力を検出するための手段が前記液だめに配設されることを特徴とする。

【0013】本発明の第9の視点は、表面エネルギー分布測定方法において、被検面を有する被検基板を液体に浸漬する工程と、前記液体の液面に対して前記被検面が交差する状態で、前記被検面と前記液面との接触部に生じるメニスカスの状態を代表するパラメータを水平方向に沿って光学的に測定する工程と、前記液体と前記被検基板とを垂直方向に相対的に移動させる工程と、前記パラメータの測定値若しくは前記測定値から算出された変換値の、前記被検面上における面内分布を形成する工程と、を具備することを特徴とする。

【0014】本発明の第10の視点は、第9の視点の表面エネルギー分布測定方法において、前記変換値が前記メニスカスの接触角であることを特徴とする。本発明の第11の視点は、第10の視点の表面エネルギー分布測定方法において、前記パラメータが前記液面からの前記メニスカスの高さであり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを特徴とする。

【0015】

$$\sin \theta = 1 - h^2 (\rho_L - \rho_V) g / 2 \gamma_{LV}$$

ただし、 θ : 接触角

h : メニスカスの高さ

ρ_V : 気体の比重

ρ_L : 液体の比重

g : 重力の加速度

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

本発明の第12の視点は、第10の視点の表面エネルギー分布測定方法において、前記パラメータが前記メニスカスの表面の曲線形状に沿った複数箇所の2次元座標(x , z)であり、下記の式に基づいて前記接触角が算出されることを特徴とする。

【0016】

$$\sin \theta = 1 - \{z(x)\}^2 (\rho_L - \rho_V) g / 2 \gamma_{LV}$$

ただし、 θ : 接触角

ρ_V : 気体の比重

ρ_L : 液体の比重

g : 重力の加速度

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

x : 被検面と直角な方向における液体/基板界面からの水平距離

z : 液面からの垂直距離

【0017】

【発明の実施の形態】本発明は、被検基板の被検面を液体に浸したときに生じるメニスカスの基板との接触角の「線」の情報を、被検基板を上昇または下降させることによりメニスカスの位置を時々刻々と変化させ、この「線」の時系列の情報を全面に亘って測定するものである。具体的には、図1(a)に示すように、被検基板1を水等の液体2中に挿入し、液体の液面に生じるメニスカスを測定する。例えば、被検基板と液面との接触角 θ を基板と液面との界面即ち線の情報として測定する。次に、被検基板1を上下方向に移動することにより、基板全面に亘ってメニスカスの状態(この場合角 θ)を定量的に測定することで、基板全面に亘って表面エネルギー分布状態を定量的に評価することが可能となる。

【0018】図1(b)に示すように、被検基板1を上下方向にスキャンしている時にメニスカスの変化する部分FPが観測されたとする。この場合、「線」の情報を上下方向に連続させることにより、図2に示すように、変化部分FPの「面」の情報であるMPFPを得ることができる。図2は、メニスカスの状態から接触角 θ を算出し、接触角 θ の面内分布を可視化した例を示す。

【0019】以下に接触角測定の原理について説明する。図3に示すように、液体2中に被検基板1を挿入すると、気体4、固体(被検基板)1、液体2の3つの状態が接触する3重点において、液体の形状が変化する。この3重点での液体の形状は「メニスカス」3と呼ばれる。メニスカス3が一定の形を保っているとき、気体4/固体1、気体4/液体2、液体2/固体1での界面張力が、メニスカス3の角度 θ でつり合う。このときの3重点での力の平衡の関係(Youngの式)を以下に示す。

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{SL}$$

$$\cos \theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV}$$

ただし、 γ_{SL} : 液体/固体界面での界面張力

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

γ_{SV} : 気体/固体界面での界面張力

θ : 液体/固体の接触角

界面張力は界面自由エネルギーの面積微分である。即ち、メニスカスの形状を代表するパラメータを測定することは、界面エネルギーの大小関係を測定していることになる。「表面エネルギー」は気体との界面エネルギーである。即ち、メニスカスの形状を代表するパラメータを測定することは、液体をプローブとして表面エネルギーの大小関係を測定していることにほかならない。

【0021】Youngの式においては、メニスカスの形状のパラメータとして接触角 θ が入っている。接触角 θ の測定方法としては、図3のように3重点から液体界面に沿って接線を引き θ を求める方法が最も一般的である。以下に示すメニスカスの高さ h (= $z(0)$)と接触角 θ との関係の式(Neumann, A. W., Z.

Phys. Chem., 41, 339-352 (1964)) を用いて θ を求めることも可能である。

【0022】 $z(x) = [2\gamma_{LV}(1 - \sin \theta) / (\rho_L - \rho_V)g]^{1/2}$

$\sin \theta = 1 - \{z(x)\}^2 (\rho_L - \rho_V)g / 2\gamma_{LV}$

ただし、 θ : 接触角

h : メニスカスの高さ

ρ_V : 気体の比重

ρ_L : 液体の比重

g : 重力の加速度

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

x : 被検面と直角な方向における液体/基板界面からの水平距離

z : 液面からの垂直距離

ここで、 (x, z) はメニスカス表面の位置の座標で、 $z(x)$ は被検面からの距離 x に存在するメニスカス表面のある位置の液面からの高さを表す。従って、 $x=0$ 時の z の値が被検面上におけるメニスカス表面の位置、即ち平らな液面からメニスカスの先端までの高さ h となる。気体及び液体の組成、温度、圧力一定の条件のもとで、 $z(x)$ は θ のみの関数となる。

【0023】メニスカスの表面の曲線形状〔複数の (x, z) 座標の組〕から θ を求める場合には、 γ_{LV} を同時に求めることが可能である。換言すれば、メニスカスの表面の曲線形状から θ を求めるとは、メニスカス表面の曲線に沿った複数箇所の2次元座標を測定し、これに基づいて θ を算出することをいう。また、 γ_{LV} 測定用の基板（後に述べる Wilhelmy Plate）を用い、 γ_{LV} に実験値を代入することで測定精度を向上させることができる。

【0024】この他に、 θ を間接的に測定する方法として、基板を引っ張る力 F を測定する方法がある。以下に、基板を引っ張る力 F より接触角 θ を求める方法について説明する。

【0025】図4に示すように、液体2中に挿入した被検基板1が一定位置に保たれているとき、力の平衡が成立している。このときの基板にかかる力を表す式（Neumannの式）を示す。

【0026】 $F = Mg - \delta V + L\gamma_{LV}\cos \theta$

ただし、 F : 平衡を保つための上向きの力

Mg : 重力

δV : 浮力

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

θ : 液体/基板の接触角

L : 基板の周囲長

力の平衡の式において、 Mg 、 L は定数、 δV は基板の浸かっている体積が一定のものと定数、また γ_{LV} についても、液体及び気体の組成（分圧）、温度一定の条件のもとには定数となり、 F は θ のみに依存する。よって F の測定より θ を求めることが可能である。

【0027】基板を引っ張る力の測定法は、接触角 θ のみならず γ_{LV} を求める手段としても使うことができる。その際には、 γ_{LV} を測定するための基板（Wilhelmy Plate）を別途用意し、本発明の表面エネルギー分布測定装置に追加することが有効である。

【0028】以下に接触角測定に必要なハードウェアの基本構成について説明する。まず、接触角測定に不可欠な液体及び気体について述べる。測定原理より分かるように、液体及び気体は被検基板の表面エネルギーを測定するためのプローブにすぎない。よって、本発明に用いる液体及び気体の種類は測定原理において限定されることはない。液体としては気体の雰囲気を一一定に保つために揮発性の低いものが望ましい。揮発性の高い液体を用いる場合には、気体の雰囲気（温度、分圧）を一一定に保つためのユニットが必要である。気体としては、基板に吸着して γ_{SV} が変化することを避けるために、不活性気体が望ましい。取り扱いの容易さを考慮すると、液体としては水、気体としては N_2 または空気が望ましい。液体については、アルカン、エチレングリコール、水銀、液晶を使うこともできる。液体は、温度を一一定に保つための温調ユニットにつながれていることが望ましい。以下に、本発明に用いる液体で、常圧の空気との界面張力が既知であるものについてその値を示す。

【0029】

【表1】

本発明の表面エネルギー分布測定装置に用いる液体の20℃での界面張力

化合物名	界面張力(dyne/cm)	化合物名	界面張力(dyne/cm)
アセトン	23.32	1-デカノール	27.32
イソブチルアルコール	22.8	デカン	23.92
イソペンタン	14.97	1-ドデカノール	26.06
エタノール	22.27	トルエン	28.53
エチルシクロヘキサン	25.7	1-ノナノール	26.41
エチルベンゼン	29.04	3-ノナノール	27.4
エチルメチルケトン	24.6	ノナン	22.92
1-オクタノール	26.71	ピリジン	38.0
2-オクタノール	25.83	ブチルベンゼン	29.23
3-オクタノール	25.05	フッ化ブチル	17.72
4-オクタノール	25.43	フルオロベンゼン	27.71
オクタン	21.76	1-プロパノール	23.70
o-キシレン	30.03	2-プロパノール	21.35
m-キシレン	28.63	1-プロモヘキサン	28.04
p-キシレン	28.31	プロモベンゼン	36.34
o-クロロトルエン	33.44	1-プロモペンタン	27.29
1-クロロヘキサン	26.21	プロモホルム	41.91
クロロベンゼン	33.28	1-ヘキサノール	24.48
1-クロロペンタン	25.06	ヘキサメチルジシロキサン	15.7
クロロホルム	27.28	ヘキサン	18.42
酢酸エチル	23.8	1-ヘプタノール	24.42
酢酸ビニル	23.95	ヘプタン	20.31
o-ジエチルベンゼン	30.3	ベンゼン	28.86
m-ジエチルベンゼン	28.2	1-ペンタノール	25.60
p-ジエチルベンゼン	29.0	ペンチルベンゼン	29.65
1, 4-ジオキサン	33.55	メタノール	22.55
1, 1-ジクロロエタン	24.75	ヨウ化エチル	28.83
シクロヘキサノール	34.5	ヨウ化ブチル	29.15
シクロヘキサン	24.95	ヨウ化プロピル	29.28
シクロヘプタノン	35.38	ヨウ化メチル	30.14
ジメチルスルホキシド	43.54	1-ヨードヘキサン	29.93
臭化エチル	24.15	水 ¹⁾	72.75
臭化ブチル	26.33	水銀 ²⁾	484.2
臭化プロピル	25.85		

1) "Landolt-Bornstein Tabellen".

6 Aufl., 8 Band, 3 Teil, Springer-Verlag(1956)

2) C. Kemball, Trans. Faraday Soc., 42, 526(1946)

その他はすべてO. R. Quast, Chem. Rev., 53, 439(1953)

【0030】さらに、表面張力の分散力成分(γ_L^d)、双極子成分(γ_L^p)、水素結合成分(γ_L^h)が既知の3つ以上の液体を用い、同一の被検基板についてそれぞれの液体について接触角分布を測定することにより、被検基板の表面張力の分散力成分(γ_L^d)、双極子成分(γ_L^p)、水素結合成分(γ_L^h)を求めることができる。この用途で使える液体としては、例え

*ば、n-ヘキサン、n-ヘキサデカン、 α -プロモナフタレン、ヨウ化メチレン、ホルムアミド、水等がある。特に水、ヨウ化メチレン、 α -プロモナフタレンの3種の液体を用いることが実用上有効である。以下に、この3種の液体の20℃における表面張力の各成分を示す。

【0031】

【表2】

液体	表面エネルギー γ_L [dynes/cm]	γ_L^d	γ_L^p	γ_L^h
水	72.8	29.1	1.3	42.4
ヨウ化メチレン	50.8	46.8	4.0	0.0
α -プロモナフタレン	44.6	44.4	0.2	0.0

【0032】次に、液だめの素材について述べる。液だめとしては、不純物(特に金属イオン等)の溶出を避けるための材質を用いる。具体的にはフッ素系の材質またはフッ素系樹脂の表面コートを用いることが望ましい。無アルカリガラスまたは石英ガラスにシラン処理等をして疎水化したものも有効である。振動に敏感なメニスカスを測定するため、液だめは防振台の上に載せる。液表面を常に清浄に保つために、表面の汚染した液を吸い上げる「液面洗浄ユニット」を設けることが望ましい。

【0033】次に、基板支持ユニットの上下移動機構について説明する。ここでの基板支持ユニットは、基板の※50

※40※上端を支持するもので、モータにつながれており、基板を支持した状態で上昇及び下降する機能を有する。測定中の基板の移動速度は一定とすることを基本とする。基板の上下移動速度は100 [mm/s]以下、移動速度のぶれは±0.1 [%]以内とすることが望ましい。

【0034】次に、表面エネルギーの分布の表示パラメータについて説明する。本発明においては、基板の上昇/下降により、メニスカスの基板における位置をスキャンするため、厳密には動的な接触角を測定する。基板下降時の接触角 θ_a は「前進接触角」、基板上昇時の接触角 θ_r は「後退接触角」と呼ばれ、一般的に $\theta_a > \theta_r$

11

である。本発明における表面エネルギーの面内分布の表示方法としては、 θ_a 、 θ_r のいずれか一方を測定し、 θ_a 、 θ_r または $\cos \theta_a$ 、 $\cos \theta_r$ のいずれか一方の面内分布として表示することも可能であるし、「前進接触角」と「後退接触角」の差の平均

$$(\cos \theta_r - \cos \theta_a) / 2 \text{ または } \arccos [(\cos \theta_r - \cos \theta_a) / 2]$$

の面内分布として表示することも有効である。 r_{lv} が既知の場合には、

$$r_{lv} \cos \theta_r, r_{lv} \cos \theta_a, r_{lv} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) / 2$$

の3つのパラメータのいずれかで表示することも有効である。

【0035】以下に被検基板の表面張力の分散力成分 (r_L^d)、双極子成分 (r_L^p)、水素結合成分 (r_L^h) の計算方法について述べる。計算式の導出方法については文献(表面張力の理解のために 井元稔著 高分子刊行会(1992))を参照されたい。

$$【0036】 r_L (1 + \cos \theta) = 2 (r_L^d \times r_s^d + r_L^p \times r_s^p + r_L^h \times r_s^h)$$

r_L^d : 液体の表面張力(分散力成分)

r_L^p : 液体の表面張力(双極子力成分)

r_L^h : 液体の表面張力(水素結合成分)

r_s^d : 固体の表面張力(分散力成分)

r_s^p : 固体の表面張力(双極子力成分)

r_s^h : 固体の表面張力(水素結合成分)

被検基板の各座標について r_L^d 、 r_L^p 、 r_L^h を計算し、 r_s^d 、 r_s^p 、 r_s^h それぞれについて面内分布を表示することが有効である。

【0037】また接触角 θ の測定方法としては、前述の通り、メニスカスの高さを測定する方法、メニスカスの形状(メニスカスの表面の曲線に沿った複数箇所の2次元座標)を測定する方法がある。これらの測定は、光学的測定部材を用い、メニスカスにおける明るさのコントラストを観測することにより行うことができる。

【0038】メニスカスの高さを測定する方法において、光学的測定部材が被検面の幅の全体に亘って存在する光検出部を有する場合は、「線」の情報を一括して得ることができる。図5(a)はメニスカスのエッジ線方向(メニスカスの先端により規定される実質的に水平な線における支配的な方向)と平行に配列した複数の光センサ素子5eのグループからの情報をモニタディスプレイMDで画像処理することにより、「線」の情報を一括して得るシステムを示す。図5(b)はメニスカスのエッジ線方向と平行に光ファイバー6を配置し、光センサを内蔵するモニタディスプレイMDに「線」の情報を一括入力するシステムを示す。

【0039】メニスカスの高さを測定する方法において、光学的測定部材が点状の光検出部を有する場合は、これをメニスカスのエッジ線方向に沿って移動させなが

12

ら「点」の情報を逐次入力することにより、「線」の情報を得ることができる。例えば、図6に示すように、モニタディスプレイMDに接続された単一の光センサ5を、横方向に移動可能なホルダに支持させ、スキャンニング操作可能とする。

【0040】一方、メニスカスの形状を測定する方法は、例えば、メニスカスの表面に対して斜め横から光を照射し、その反射光を光学的測定部材で検出することにより行うことができる。

【0041】図7(a)、(b)はその一例の夫々横断平面図及び縦断側面図を示す。ここでライン光源7がメニスカスのエッジ線方向に対して直角に且つ水面に対して約45度に配設される。また、メニスカス表面からの反射光を受けるように光センサ8が配設される。ライン光源7及び光センサ8が対をなした状態で、これらを一体的にメニスカスのエッジ線方向に移動することにより、「線」の情報を得ることができる。なお、ライン光源7からの光を平行光とすると共に、被検部にのみ光を照射するようにするため、コリメータレンズ7a及びスリット7bが配設される。図8(a)、(b)は光センサ8に代え、後述のPSDアレイ9を使用した場合の夫々横断平面図及び縦断側面図を示す。

【0042】光学的測定部材の検出端子としては、フォトダイオードを用いることが有効である。より具体的には、2次元に分割されたフォトダイオードを用いた固体イメージセンサであるCCD(Charge Coupled Device)、CPD(Charge Priming Device)、MOS(Metal Oxide Semiconductor)、PSD(Position Sensitive Detector)を用いる。

【0043】図8(a)、(b)に示すように、PSDアレイを用いる場合には、PSDアレイと同等の大きさのライン光源をエッジ線方向と直角に配置することが望ましい。この場合、各々のPSDの長辺はエッジ線方向に沿って配置し、このライン光源と2次元PSDとを一体としてエッジ線方向に移動させる。この場合も、検出端子を支持する部材等をモータに接続し、モータを一定速度で動かすことによりスキャン操作を行う。

【0044】光ファイバーとして、図9(a)~(c)に示すような、バンドルファイバーBFを用いることができる。図9(a)はバンドルファイバーBFの全体を示す模式図、図9(b)はその先端の入射口DP内を拡大して示す縦断正面図、図9(c)は入射口DP内における光ファイバーOFの状態を更に拡大して示す縦断正面図である。

【0045】入射口DPを有するケースCA内に複数の光ファイバーOFが収納される。入射口DPは長さL、幅Wを有し、その長さLの長辺がメニスカスと平行となるように配置される。光ファイバーOFの他端部は光セ

13

ンサSEに接続される。光ファイバーOFは仕切棚PPで区切られて規則正しく並べられ、充填剤FIにより固定される。なお、図中FS、FCは夫々光ファイバーのコア及びクラッドを示す。

【００４６】本発明において、液面の高さ方向の分解能は高いことが必要であるが、水平方向はもともと水の重力の影響で原理上分解能が制限されている。従って、仕切柵ＰＰにより水平方向に光ファイバーを間引いても、実質的な問題が生じるようなことはない。

【００４７】光センサとしては前述のフォトダイオード 10 類のうち CCD、CPD、MOS を用いることが有効である。光源としては、メニスカス全体を照射可能なものを用いることが望ましい。またファイバーとメニスカスとの間に、メニスカスのエッジ線方向に沿ってシリンドリカルレンズを追加することにより焦点合わせを行い、メニスカスの高さ方向の分解能を上げることが有効である。光ファイバーの長さは、測定する基板の長さに合わせて設定する。光ファイバーの幅は 100 [μm] 以上あることが望ましい。

【0048】[実施例1] 図10は、本発明の表面エネルギー分布測定装置の実施例1のシステム構成を表したものである。以下に各々の部品について説明する。

【0049】水平な載置面を有する防振台11上に液だめ10が配設されている。液だめ10はアルミニウムブロックをくりぬいて作られ、表面はフッ素コートされている。液だめ10は純水（またはイオン交換水）からなる液体2で満たされ、液体温調ユニット12につながれている。液体温調ユニット12は、温度調節機能と循環機能を持つもので、これにより液だめ10の温度は±0.5[℃]の精度で一定に保たれる。

【0050】Wilhelmy Plate 13は液体の表面張力を測定するための板である。Wilhelmy Plate 13としては、完全ぬれ性（接触角 $\theta = 0^\circ$ ）の材質が用いられる。具体的には濾紙、すりガラスを用いる。このWilhelmy Plate 13にかかる力をWilhelmy Plate 13につながれた差動トランス（またはひずみゲージ）14により測定し、すでに述べたNeumannの式に $\theta = 0^\circ$ を代入した下式

$$F = Mg - \delta V + L \gamma_{LV}$$

 γ_{LV} : 液体の表面張力

F : Wilhelmy Plateが水に浸された状態で差動トランスにかかる力

Mg : Wilhelmy Plateが空気中にある状態で差動トランスにかかる力

L : 基板の水にひたされている周囲長

を用いて γ_{lv} を求める。沓紙を用いる場合には δV は無視できる。

【0051】液面洗浄ユニット15は、ロータリーポンプ16と液ビン17とノズル18とを組み合わせたもの

14

で、バルブ19を開くことによりノズル18が液体表面を汚れごと吸い込み、吸い込んだ液を液ビン17にためる。液面洗浄ノズル20の高さを調節することにより、液面の高さを調節することが可能である。液面の高さとしては、液だめの端面より1〜3[mm]盛り上がるようにする(水の表面張力を利用する)。

【0052】液面の洗浄は、基板を水に浸す直前に行う。洗浄の際には、仕切り板21をX軸モータ22をコントローラ22aを介して制御することによりWilhelmy Plate13の手前まで移動させ、その状態で液面洗浄ノズル20で液体表面を汚れごと吸い込む。Wilhelmy Plate13にかかる力から計算される水の γ_{lv} が表1の値(72.75)に近くなった(=表面の汚れがとれた)ことを確認した後に、再び仕切り板21をX軸モータ22により液だめ10左端近傍まで移動させた後に測定に入る。

【0053】被検基板1はその上端を基板支持ユニット23により保持される。基板支持ユニット23はZ軸モータ24につながる。Z軸モータ24の移動はコントローラにより制御される。

【0054】メニスカスの形状は、図11に示すようにライン光源25とCCD26とを組み合わせることにより観測される。ライン光源25とCCD26とは一体としてY軸モータ27につながれ、Z軸モータ24を動かしつつY軸モータ27も動かされる。Y軸のスキャン速度はZ軸のスキャン速度に比べ十分大きくなるよう設定される。Y軸及びZ軸における位置及びその位置におけるメニスカスの形状の情報は画像処理装置を内蔵するCPU50に順次送られ、手段に述べた下式により接触角 θ が計算される。

$$\text{[0055] } z(x) = [2\gamma_{LV}(1 - \sin \theta) / (\rho_L - \rho_V)g]^{1/2}$$

z(x)の基準となる液面(z=0)については、レーザー変位計51により水平面での液面の高さを測定することにより求められる。本実施例においては、Y軸モータ27のがたつきを補正する目的で、レーザー変位計51はCCDにつながれて一体となっていることが望ましい。

【0056】CCD26からの信号から算出された接触角 θ の「線」の情報は、Z軸のスキャン操作に従って垂直方向に順に蓄積される。CPU50は「線」の情報を蓄積に基づいて、接触角 θ の被検面上における面内分布、即ち表面エネルギー分布を形成し、これをモニタディスプレイMD上に表示する。

【0057】〔実施例2〕図12は、本発明の表面エネルギー分布測定装置の実施例2のシステム構成を表したものである。以下に各々の部品について説明する。

【0058】実施例1と共通である仕切り板21及びその制御系、液体温調ユニット12、液面洗浄ユニット15、防振台11、Wilhelmy Plate13及

び差動トランス14については説明を省略する。液体としては、実施例1と同様水を用いている。

【0059】本実施例においては、接触角測定機構としてメニスカスの高さを測定する。その他については実施例1と同様である。メニスカスの高さの測定方法を図12、図13、図14に示す。光源としては、基板と同程度の長さのライン光源を用いる。ライン光源としては、 $\phi 2-4$ [mm] の冷陰極管蛍光灯28に0.1-1.0 [mm] のスリット付き反射カバー29を巻いたものを用いる。基板としては、ガラス基板などの透明基板を用いる。このライン光源を基板端より入射させることにより空気/基板界面と水/基板界面との屈折率差 (n (空気) = 1.0、 n (ガラス基板) = 1.5、 n (水) = 1.33) による全反射角の違いを利用してコントラスト差を得、メニスカスの高さを測定する。コントラストをかせぐ目的で、液だめとしては、フッ素樹脂 (たとえばテフロン、ポリフロン等) の白色素材をくりぬいて用いる。

【0060】Y軸及びZ軸における位置及びその位置におけるメニスカスの高さの情報は画像処理装置を内蔵するCPU50に順次送られ、下式により接触角 θ が計算される。

【0061】

$$\sin \theta = 1 - h^2 (\rho_L - \rho_V) g / 2 \gamma_{LV}$$

ただし、 h : メニスカスの高さ

ρ_V : 気体の比重

ρ_L : 液体の比重

g : 重力の加速度

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

CCD26からの信号から算出された接触角 θ の「線」の情報は、Z軸のスキャン操作に従って垂直方向に順に蓄積される。CPU50は「線」の情報を蓄積に基づいて、接触角 θ の被検面上における面内分布、即ち表面エネルギー分布を形成し、これをモニタディスプレイMD上に表示する。

【0062】【実施例3】図15は、本発明の表面エネルギー分布測定装置の実施例3のシステム構成を表したものである。以下に各々の部品について説明する。

【0063】本実施例においても、実施例2と同様、接触角測定機構としてメニスカスの高さを測定する。本実施例の装置は、測定のための光学系を除いて実施例2の装置と同様である。液だめ10の材料として、疎水性が高く且つ白色素材であるテフロンを用い、光源として光ファイバー光源31を用いている。

【0064】本実施例では、液体の表面張力を利用して、液面を液だめ10から盛り上げさせる。また、被検基板1の裏面1b (被検面1aの反対側) とテフロン壁面10aとの距離を数mm以内とすることにより、疎水性の壁面10aの影響で裏面側のメニスカスの高さが被検面側のメニスカスの高さよりも低くなるようにする。

この様にして、透明な被検基板を透かして被検面1a側のメニスカスを裏面1b側から観察できるようにしている。

【0065】また、白色素材の壁面での拡散反射および基板/液体界面での全反射を利用し、液体側が明るくなることを利用し、十分なコントラストを得ている。更に、CCD26を多数配設することにより、メニスカスの高さを一括入力可能としている。なお、各CCD26と被検基板1の間にはレンズ32を配設している。CCD26からのメニスカスの高さ情報は、画像処理装置を内蔵するCPU50に順次送られ、実施例2と同様な処理を受けることにより、接触角 θ の被検面上における面内分布が形成される。

【0066】【実施例4】図16は、本発明の表面エネルギー分布測定装置の実施例4のシステム構成を表したものである。以下に各々の部品について説明する。CCDの入力が光ファイバーであることを除いては実施例2と同様である。光ファイバーとして、図9(a)~(c)に示すようなバンドルファイバーBFを用いる。光ファイバーの長さは被検基板1の長さと同じとし、光ファイバーの幅は1 [mm] とする。

【0067】Z軸位置及びその位置におけるメニスカスの高さの「線」としての情報は画像処理装置に順次送られ、下式により接触角 θ が計算される。

$$\sin \theta = 1 - h^2 (\rho_L - \rho_V) g / 2 \gamma_{LV}$$

ただし、 h : メニスカスの高さ

ρ_V : 気体の比重

ρ_L : 液体の比重

g : 重力の加速度

γ_{LV} : 気体/液体界面での界面張力

【実施例5】図17は、本発明の表面エネルギー分布測定装置の実施例5のシステム構成を表したものである。以下に各々の部品について説明する。実施例1と共通である仕切り板21及びその制御系、液体温調ユニット12、液面洗浄ユニット15、防振台11、Wilhelmy Plate13及び差動トランス14については説明を省略する。液体としては、実施例1と同様水を用いる。

【0068】本実施例においては、接触角測定機構として被検基板1にかかる力を測定している。その他については実施例1と同様である。基板にかかる力は、基板支持ユニット23につなされた電子天秤36にかかる荷重により測定する。電子天秤36全体はZ軸モータ24につなされる。Z軸モータ24の移動はコントローラにより制御される。Z軸における位置及びその位置において基板にかかる力Fの情報は画像処理装置に順次送られる。

【0069】次に基板の浸没方向を90°回転させ、同様の測定を行う。Fの測定結果を用い下式 (Neumannの式) から接触角 θ が計算される。

17

$$F = Mg - \delta V + L\gamma_{LV}\cos\theta$$

ただし、 Mg ：基板が空気中にある状態での電子天秤の読み

δV ：(水中にある基板の体積)×[(水の比重)－(基板の比重)]

F ：基板にかかる力(電子天秤の読み)

L ：基板の水に浸されている周囲長

γ_{LV} ：液体の表面張力

次に、実験1から実験3に、本発明の表面エネルギー分布測定装置を液晶ディスプレイのセル製造ラインにおいて*10

測定条件

水温 : 20±0.5[°C]

Z軸移動速度 : 1.0 [mm/s]

Y軸移動速度 : 100 [mm/s]

Y軸サンプリング数 : 64 ポイント/LINE

Z軸分解能 3.6[mm]

Z軸分解能 3.6[mm]

Y軸分解能 5.6[mm]

図18(a)は実験1において得られた接触角の面内分布を前進接触角 θ_a を用いて示す。図18(b)はPIはじき部41が発生した基板のPIはじき状態のスケッチを示す。

【0072】図18(a)、(b)より、前進接触角 θ_a が20°以上でPIはじきが起こることが分かる。即ち、PIはじきを防ぐためには、前進接触角 θ_a を20°未満となるよう管理すればよい。

【0073】[実験2] 実施例4の表面エネルギー分布※

測定条件

サンプリング : 60回/S

水温 : 20±0.5[°C]

Z軸移動速度 : 1.0 [mm/s]

Y軸サンプリング数 : 500 ポイント/LINE

Z軸分解能 0.017[mm]

Y軸分解能 0.72 [mm]

図19(a)は実験2において得られた接触角の面内分布を、下式で定義される前進接触角と後退接触角の平均 θ_{av} で示す。図19(b)はプレチルト角の面内分布を示す。

【0075】

$$\theta_{av} = \arccos[(\cos\theta_r - \cos\theta_a)/2]$$

図19(a)、(b)より、 θ_{av} が80°以上でプレチルトムラが生じることが分かる。即ち、プレチルトムラ不良を防ぐためには、 θ_{av} を80°未満となるよう管理すればよい。

【0076】[実験3] 実施例5の表面エネルギー分布測定装置を、液晶ディスプレイのセル製造ラインにおけるラビング工程の評価に用い、液晶セル組立後の表示不良との対応を求めた。被検基板及び測定条件は以下の通りとした。

【0077】被検基板

360 [mm]×460 [mm], 0.7 t, カラーフィルタ基板(2面取り)

測定前に有機溶剤により裏面洗浄

測定条件

水温 : 20±0.5[°C]

18

*て、不良解析に用いた例を示す。

【0070】[実験1] 実施例2の表面エネルギー分布測定装置を、液晶ディスプレイのセル製造ラインにおけるPVA(Polyvinylalcohol)剥離工程の評価に用い、PI(Polyimide)はじき不良との対応を求めた。被検基板及び測定条件は以下の通りとした。

【0071】被検基板

360 [mm]×460 [mm], 0.7 t, カラーフィルタ基板(2面取り)

※測定装置を、液晶ディスプレイのセル製造ラインにおけるPI(Polyimide)焼成工程の評価に用い、液晶セル組立後のプレチルト角のムラとの対応を求めた。プレチルト角とは、液晶の長軸方向と基板とのなす角を意味する。プレチルト角の測定は、日本電子製のレーザー顕微鏡を用いたプレチルト角測定装置により行った。被検基板及び測定条件は以下の通りとした。

【0074】被検基板

360 [mm]×460 [mm], 0.7 t, TFT基板(2面取り)

30★Z軸移動速度 : 50 [mm/s]

ラビング方向RDに平行及び垂直の二方向で測定(図22(a)、(b)参照)

図21(a)、(b)に、基板にかかる力Fを基板の周囲長Lで割った結果を示す。これらのグラフにおいて横軸は基板の浸水深さDを示す。基板をラビング方向RDと平行に移動した時、周期pで基板にかかる力が小さくなる領域が現れた。基板をラビング方向RDと垂直に移動した時(図21(b))、このような領域は現れなかった。

【0078】図21(a)、(b)における基板の浸水深さDに対応する傾きから浮力を求め、下式で定義される前進接触角と後退接触角の平均 θ_{av}

$$\cos\theta_{av} = (\cos\theta_r - \cos\theta_a)/2$$

を用い、面内分布として表した結果を図20(a)に示す。また、図20(b)に、液晶セル組立後の表示不良のスケッチを示す。接触角の異常領域42が表示不良部43に対応していることが分かる。

【0079】

【発明の効果】以上説明したように本発明による表面エネルギー分布測定装置を用いることにより、半導体デバ

イスや液晶ディスプレイの製造プロセス、特に大型基板を用いるプロセスにおいて、デバイス特性から要求される表面エネルギーの制御を工程毎に最適化することが可能となる。各工程毎にデバッグ (debug) 処理が可能のため、プロセス条件の最適化のための立ち上げコストが下がる。また、量産時において、本発明を抜き取り検査用、また全数検査に用いることにより、安定した歩留りを確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)、(b)は本発明の表面エネルギー分布の測定方法を説明するための概念図。

【図2】接触角の面内分布を示す図。

【図3】気体、液体、基板の三重点での力の平衡を示す図。

【図4】基板にかかる力を示す図。

【図5】(a)、(b)は本発明の異なる実施の形態に係る表面エネルギー分布測定装置を示す図。

【図6】本発明の更に別の実施の形態に係る表面エネルギー分布測定装置を示す図。

【図7】(a)、(b)は本発明の更に別の実施の形態に係る表面エネルギー分布測定装置の要部を示す横断平面図及び縦断側面図。

【図8】(a)、(b)は本発明の更に別の実施の形態に係る表面エネルギー分布測定装置の要部を示す横断平面図及び縦断側面図。

【図9】(a)～(c)は光ファイバーとして使用されるバンドルファイバーの構造を示す図。

【図10】本発明の実施例1に係る表面エネルギー分布測定装置のシステム構成図。

【図11】図10に示す装置におけるメニスカスの形状の観測方法を示す図。

【図12】本発明の実施例2に係る表面エネルギー分布測定装置のシステム構成図。

【図13】図12に示す装置におけるメニスカスの高さの測定方法を示す図。

【図14】図12に示す装置のライン発光光源としての細管蛍光灯の構造を示す図。

【図15】本発明の実施例3に係る表面エネルギー分布測定装置のシステム構成図。

【図16】本発明の実施例4に係る表面エネルギー分布測定装置のシステム構成図。

【図17】本発明の実施例5に係る表面エネルギー分布測定装置のシステム構成図。

【図18】(a)、(b)は実験1における液晶ディスプレイ用基板のPI前洗浄の評価結果を示す図。

【図19】(a)、(b)は実験2における液晶ディスプレイ用配向膜の焼成条件の評価結果を示す図。

【図20】(a)、(b)は実験3における液晶ディスプレイ用配向膜のラビング条件の評価結果を示す図。

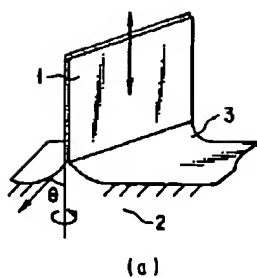
【図21】(a)、(b)は実験3における基板にかかる力の測定結果を示す図。

【図22】(a)、(b)は実験3における液晶ディスプレイ用配向膜のラビング条件の評価方法を示す図。

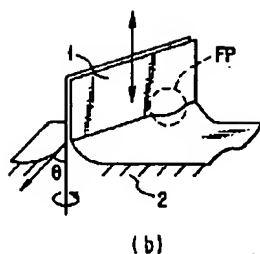
【符号の説明】

- 1…被検基板
- 2…液体
- 3…メニスカス
- 4…気体
- 5…光センサ
- 6…光ファイバー
- 7…ライン光源
- 8…光センサ
- 9…PSDアレイ
- 10…液だめ
- 11…防振台
- 12…液体温度調ユニット
- 13…Wilhelmy Plate
- 14…作動トランス
- 15…液面洗浄ユニット
- 16…ロータリーポンプ
- 17…液ビン
- 18…ノズル
- 19…バルブ
- 20…液面洗浄ノズル
- 21…仕切り板
- 22…X軸モータ
- 23…基板支持ユニット
- 24…Z軸モータ
- 25…ライン光源
- 26…CCD
- 27…Y軸モータ
- 28…蛍光灯
- 29…反射カバー
- 31…光ファイバー光源
- 32…レンズ
- 36…電子天秤

【図1】

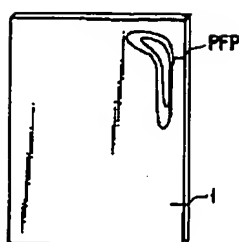


(a)

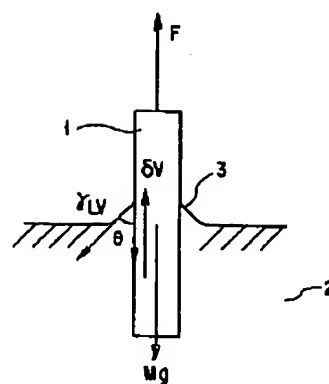


(b)

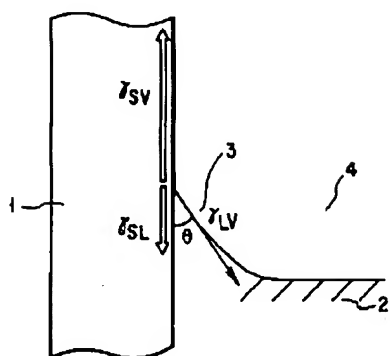
【図2】



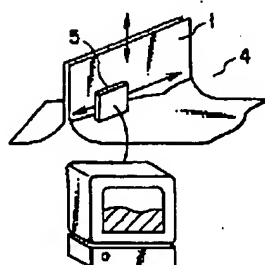
【図4】



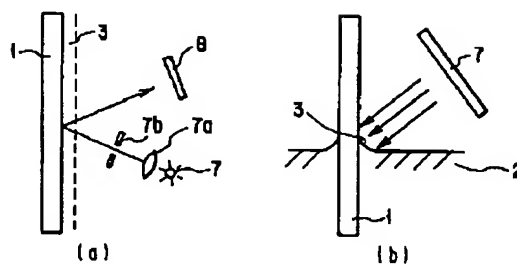
【図3】



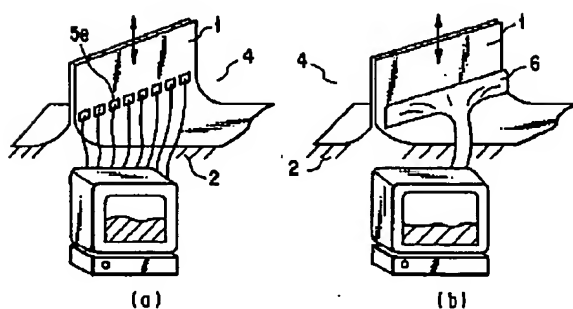
【図6】



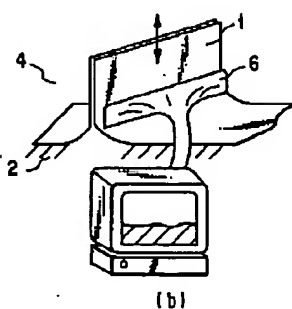
【図7】



【図5】

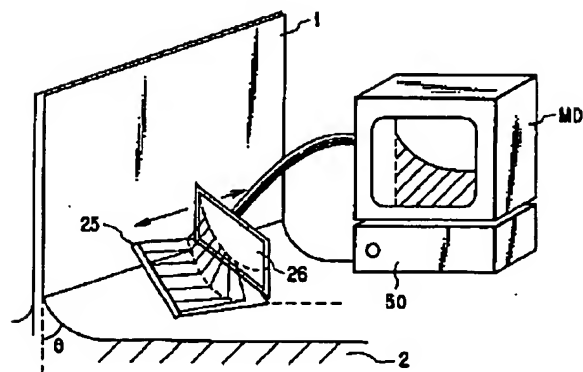


(a)

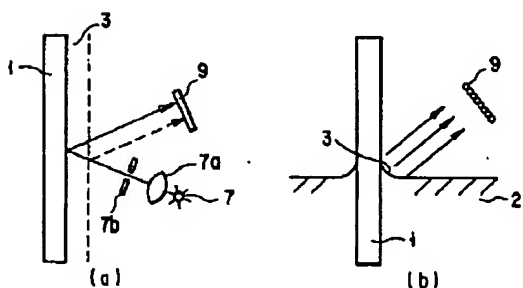


(b)

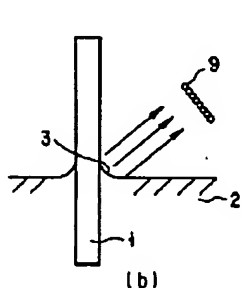
【図11】



【図8】

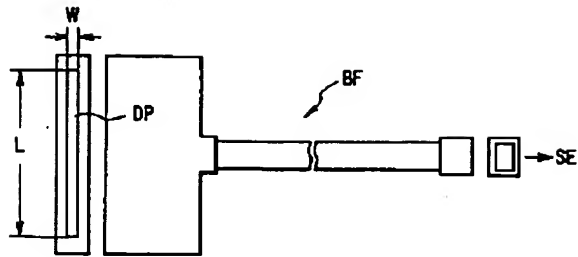


(a)

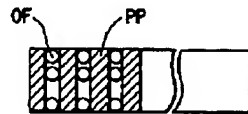


(b)

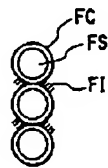
【図9】



(a)

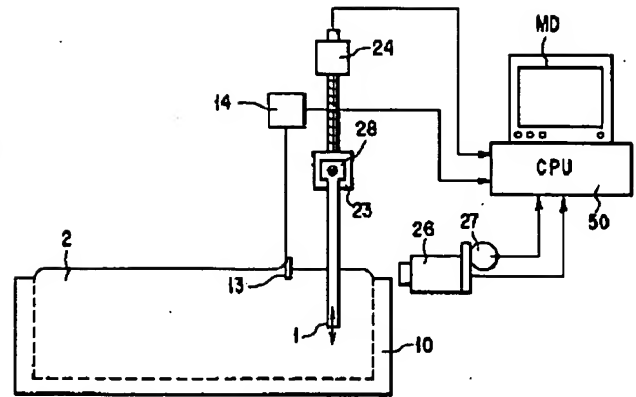


(b)



(c)

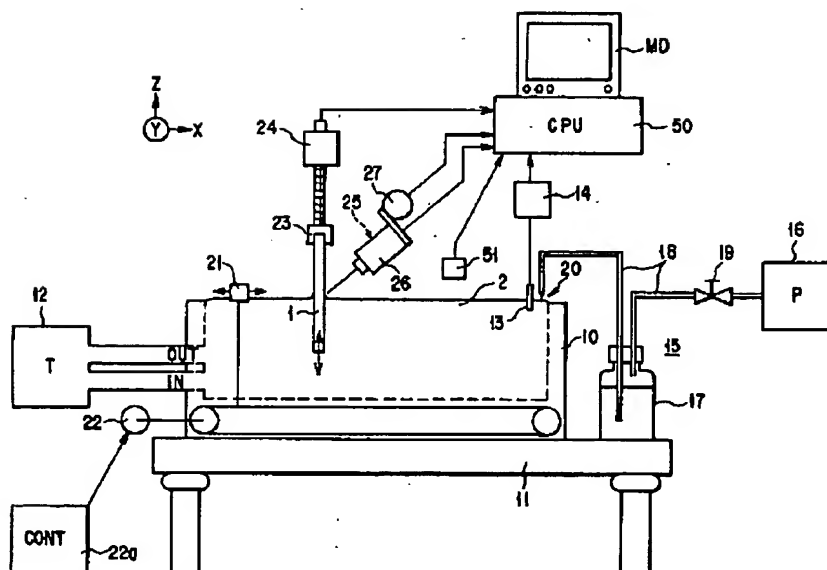
【図12】



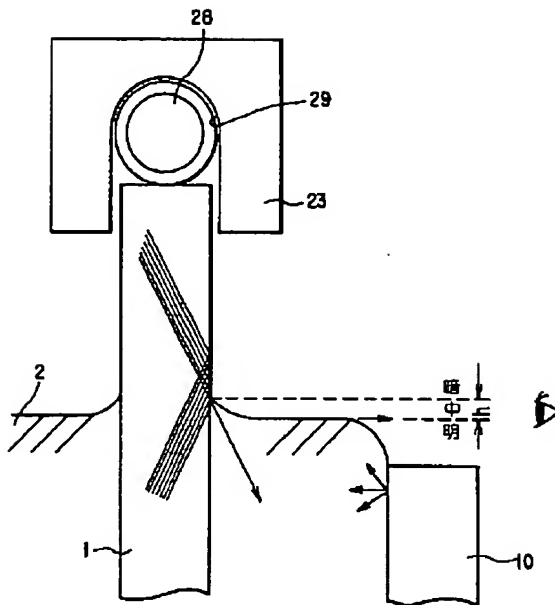
【図14】



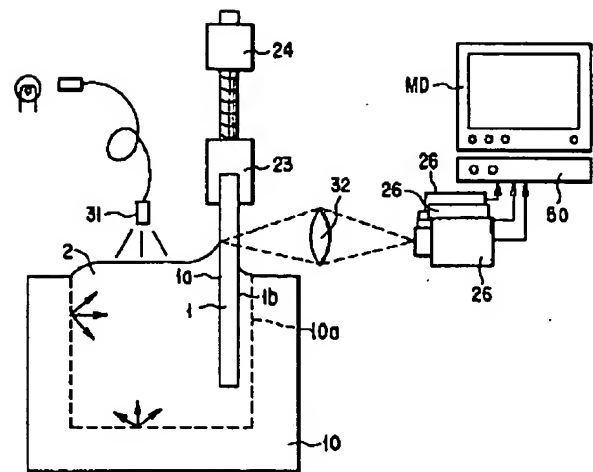
【図10】



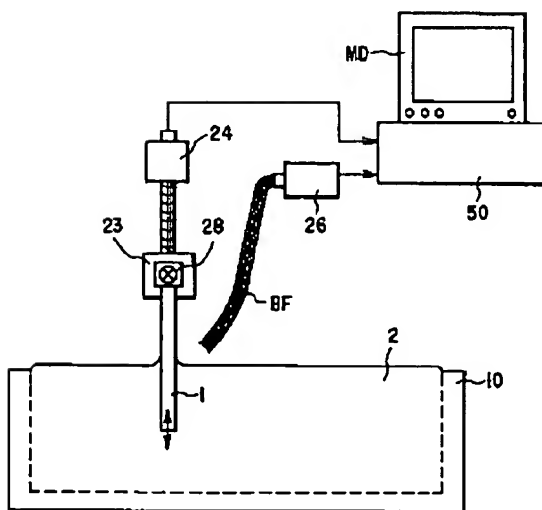
【図13】



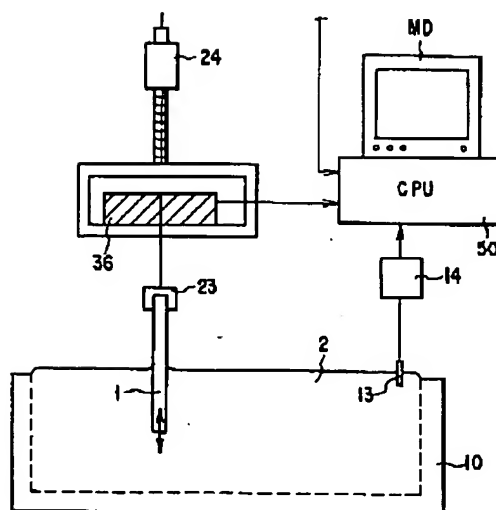
【図15】



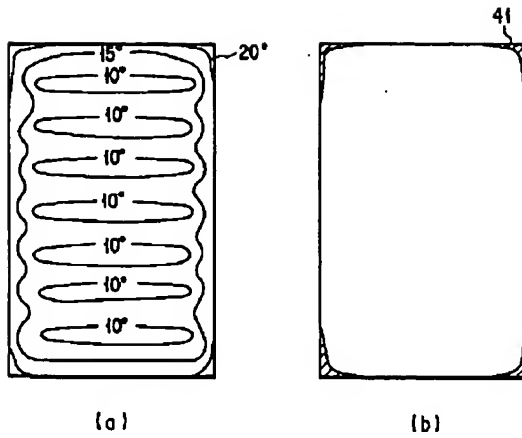
【図16】



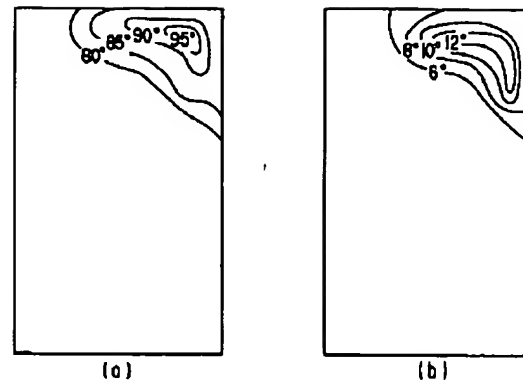
【図17】



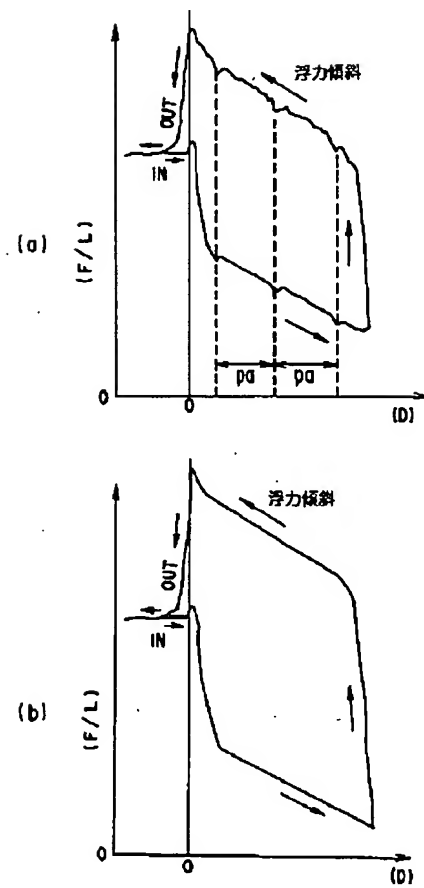
【図18】



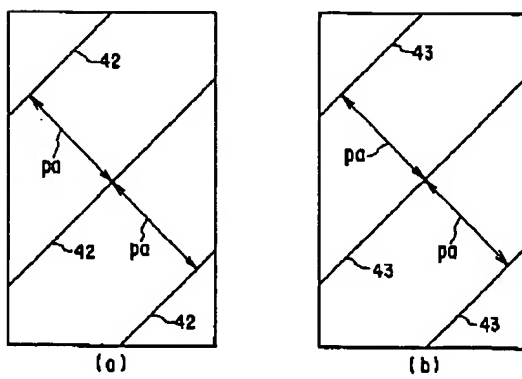
【図19】



【図21】



【図20】



【図22】

